

MODELADO MATEMÁTICO DE LA POLIMERIZACIÓN EN MASA y MASA-SUSPENSIÓN DE ESTIRENO EN PRESENCIA DE UN ELASTÓMERO

C. V. Luciani¹, R. E. Díaz de León^{1,2}, D. A. Estenoz¹, G. E. Morales², G. R. Meira^{1*}

^{1*}*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC): UNL – CONICET
Giemes 3450. S3000GLN Santa Fe. Argentina.*

²*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)
Blvd.. E. R. Hermosillo 140. (25100) Saltillo – Coahuila. México.*

Resumen - En este trabajo se presenta un estudio teórico-experimental de la polimerización en masa y masa-suspensión de estireno en presencia de elastómeros para la producción de poliestireno de alto impacto. A tales efectos, se extendió un modelo matemático desarrollado para describir reacciones con polibutadieno como elastómero base. Se llevaron a cabo una serie de reacciones en masa-suspensión, a lo largo de las cuales se determinó: a) la conversión; b) la eficiencia de injerto; c) los pesos moleculares medios de la matriz de poliestireno; y d) la morfología. El nuevo modelo se ajustó y validó con las mediciones, y los resultados predichos mostraron una concordancia razonable con las mediciones.

Introducción

El poliestireno de alto impacto (HIPS) es un material heterogéneo obtenido polimerizando estireno (St) en presencia de un elastómero. Básicamente, el material está compuesto por 80% de PS libre y 20% de copolímero de injerto (CI). Debido a la incorporación del elastómero en la receta, el HIPS exhibe una resistencia al impacto notablemente más alta que el poliestireno (PS) cristal. El mejoramiento de las propiedades mecánicas está determinado en gran medida por la formación de 2 morfologías características: salame y núcleo-coraza.

Típicamente, el HIPS se produce vía polimerizaciones en masa de St en presencia de 5-10% p/p de elastómero, empleando un iniciador químico. El proceso se lleva a cabo en 4 etapas: la Disolución, la Prepolimerización, la Terminación, y la Devolatilización. Durante la Disolución, el elastómero se disuelve en el monómero en ciclos, a temperaturas relativamente bajas (~50 °C) para evitar la iniciación térmica del monómero. La Prepolimerización oficialmente comienza con el agregado de un iniciador químico y/o elevando la temperatura hasta 90-120 °C. Durante la Prepolimerización ocurren dos fenómenos cruciales para la formación de la morfología: la separación de fases (SF) y la inversión de fases (IF). La Terminación se lleva a cabo a mayores temperaturas (~150 °C) para incrementar la iniciación térmica del monómero y reducir la viscosidad, y en ausencia de agitación para retener la morfología desarrollada durante la Prepolimerización.

Preferentemente, y debido a su menor costo, se emplea polibutadieno (PB) como elastómero (Soto *et al.*, 2004). Sin embargo, algunos grados comerciales requieren propiedades finales especiales y se recurre a copolímeros en bloques de St y Bd. Echte (1989) estudió la posibilidad de producir numerosas morfologías empleando diferentes composiciones químicas de copolímeros dibloque. Más aún, el empleo de copolímeros multibloque de St y Bd posibilita la generación de una variedad mucho mayor de estructuras morfológicas; y así, el control de las propiedades finales del HIPS (Echte, 1989; Díaz de León *et al.*, 2004; Morales *et al.*, 2006).

Muchos de los problemas asociados a las polimerizaciones en masa del HIPS a elevadas conversiones se eliminan empleando procesos combinados masa-suspensión. En este

caso, para que las propiedades del producto final sean comercialmente atractivas, el medio dispersivo debe adicionarse en la etapa de Terminación, una vez que la IF haya sido alcanzada, y la morfología del material desarrollada.

Díaz de León *et al.* (2004) y Morales *et al.* (2006) estudiaron experimentalmente la síntesis de HIPS en base a copolímeros tribloque de St-b-(St-co-Bd)-b-Bd (CSB), formados por bloques puros de PS y PB, y una bloque central aleatorizado. En particular, analizaron el efecto de la polidispersidad del bloque de PS sobre la morfología final del HIPS, empleando distintas composiciones químicas del CSB base. Los resultados mostraron que a medida que se incrementaba la polidispersidad del bloque de PS, se obtenían partículas más grandes y estructuras morfológicas del tipo salame. Esta tendencia se agudizó para CSBs base con mayor contenido de PB.

En este trabajo, se estudia teórica y experimentalmente el desarrollo de la morfología a lo largo de la polimerización del HIPS. En primer lugar se sintetizaron HIPS vía polimerizaciones en masa-suspensión de St en presencia de CSBs. Luego, se extendió un modelo matemático existente correspondiente a la polimerización en masa de St en presencia de PB (Luciani *et al.*, 2005).

Sección Experimental

Para la síntesis, se emplearon 3 CSBs y St suministrados por Dynasol S.A. de C.V. (México). En la Tabla 1 se muestra la fracción media en peso de St (total) en el CBS (\bar{w}_{St}) y la fracción media en peso de St en el bloque ($\bar{w}_{St,bPS}$) (medidos siguiendo norma ASTM D3314), la DPM y los pesos moleculares medios del CSB ($\bar{M}_{n,CSB}$, $\bar{M}_{w,CSB}$), y la DPM y los pesos moleculares medios del bloque de PS ($\bar{M}_{n,bPS}$, $\bar{M}_{w,bPS}$) (medidos por cromatografía de exclusión por tamaños) para los 3 CSBs empleados.

Tabla 1. Características moleculares de los CSBs empleados para las síntesis.

Copolímero	\bar{w}_{St} (%)	$\bar{w}_{St,bPS}$ (%)	$\bar{M}_{w,CSB}$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,CSB}$ (g/mol)	$\bar{M}_{w,bPS}$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,bPS}$ (g/mol)
CSB1	39.2	30.3	210000	226000	74000	67000
CSB2	32.6	25.4	179000	200000	40000	37000
CSB3	21.6	15.9	188000	205000	35000	29000

Por razones de espacio, sólo se muestran los resultados para una de doce reacciones consideradas. La receta seleccionada incluyó 8% p/p de elastómero (CSB1) y 0.05% p/p de peróxido de benzoílo (iniciador). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero oxidable Parr 4551 de 1 galón. Las etapas de Disolución, Prepolimerización, y Terminación se condujeron bajo atmósfera inerte de nitrógeno. En la Disolución, el elastómero se disolvió en el monómero durante 12 h, a 50 rpm, y temperatura ambiente. Al inicio de la Prepolimerización, se adicionó el peróxido de benzoílo y se calentó la mezcla hasta alcanzar 90 °C, a través de una rampa inicial de calentamiento de 30 minutos. La mezcla se dejó reaccionar durante 4 h a 90 °C, agitando a 40 rpm. Finalizada la etapa de Prepolimerización, se adicionó 1 mL de *ter*-butil perbenzoato (iniciador de la etapa de Terminación) y el medio dispersivo (*i.e.*, 2 L de agua destilada, 2 g de NaCl, 2 g de alcohol polivinílico, y 1 g de nonilfenol). La suspensión se agitó a 700 rpm, y la mezcla reaccionante se calentó hasta alcanzar los 125 °C, en una rampa de 30 minutos. Luego de 2 h, la mezcla se calentó hasta 150 °C, en una rampa de 30 minutos, y la temperatura durante 4 h adicionales. Las perlas obtenidas se filtraron, lavaron, y secaron para su posterior caracterización.

Las muestras intermedias y de HIPS final se caracterizaron para determinar: a) conversión (por gravimetría); b) eficiencia de injerto (relación entre la masa de PS injertada + bloque inicial y la masa de St polimerizada total) (por extracción con solventes); c) pesos moleculares medios del PS libre (por cromatografía de exclusión por tamaños); y d) morfología (por microscopía electrónica de transmisión - TEM). Los resultados de las mediciones se presentan en la Fig. 1.

Modelo Matemático

El modelo matemático se basa en otro de predicción de la morfología de la polimerización en masa discontinua del HIPS desarrollado por Luciani *et al.* (2005). Dicho modelo involucra 3 módulos que operan en forma paralela: el Módulo Termodinámico, el Módulo de Polimerización, y el Módulo Morfológico. El Módulo Termodinámico estudia mezclas de PS/PB/St/CI en equilibrio termodinámico instantáneo, y calcula la partición de las especies, el punto de SF, la tensión interfacial, y el diámetro de micelas en equilibrio. A tales efectos, se aplica la teoría de Flory-Huggins (Flory, 1953) para el cálculo de los potenciales químicos de las especies en combinación con la teoría de Noolandi y Hong (1982) para la partición del CI, la tensión interfacial, y el tamaño de las micelas en equilibrio. El Módulo Termodinámico asume que después del punto de SF existe una incompatibilidad termodinámica total entre las cadenas de PS y PB, y que las moléculas de CI se distribuyen de acuerdo a su contenido de St (w_{St}): las moléculas de CI con menor w_{St} forman micelas en la fase rica en PB; y las moléculas de CI con mayor w_{St} se acumulan en la interfaz principal partícula/matriz (Fischer y Hellmann, 1996). Se considera que la IF ocurre cuando se igualan los volúmenes de las fases (Casís *et al.*, 2006). Así, entre la SF y la IF, el Módulo Termodinámico estima la tensión interfacial, y el diámetro promedio de micelas dispersas en la fase rica en PB (Noolandi y Hong, 1982). Luego de la IF, debido a la alta viscosidad del sistema, sólo se considera el equilibrio termodinámico para las especies de baja masa molar (Casís *et al.*, 2006). El Módulo de Polimerización aplica esencialmente el mismo mecanismo cinético en dos fases propuesto por Casís *et al.* (2006), y resuelve los balances de materia de las especies, considerando efecto gel y contracción volumétrica de la mezcla reaccionante. Inicialmente, el Módulo de Polimerización recibe información del número de fases presentes en el sistema a través del Módulo Termodinámico. Cuando el sistema es homogéneo, todos los coeficientes de partición se asumen unitarios, y la polimerización se lleva a cabo en la única fase presente (rica en el elastómero). Entre los puntos de SF e IF, los coeficientes de partición de las especies provienen del Módulo Termodinámico. Debido a la incompatibilidad termodinámica entre las cadenas de PS y PB, durante la Etapa Heterogénea previa a la IF el PS libre producido en la fase rica en PB migra instantáneamente hacia la fase rica en PS. Luego de la IF, el PS libre producido en la fase rica en PB es obligado a permanecer en las partículas, incrementando el volumen de las oclusiones.

En el caso de reacciones con CSBs, se considera que el copolímero en bloques inicial se comporta como un CI, simplificando el estudio termodinámico al de mezclas de PS/CI/St/iniciador. Además, luego de la IF, se considera que cada gota suspendida opera como un reactor en masa discontinuo.

Simulaciones

La Fig. 1 muestra las evoluciones de propiedades globales, estructura molecular, y la morfología final del material predichas por el modelo. Se observa una razonable concordancia entre las mediciones y los resultados teóricos.

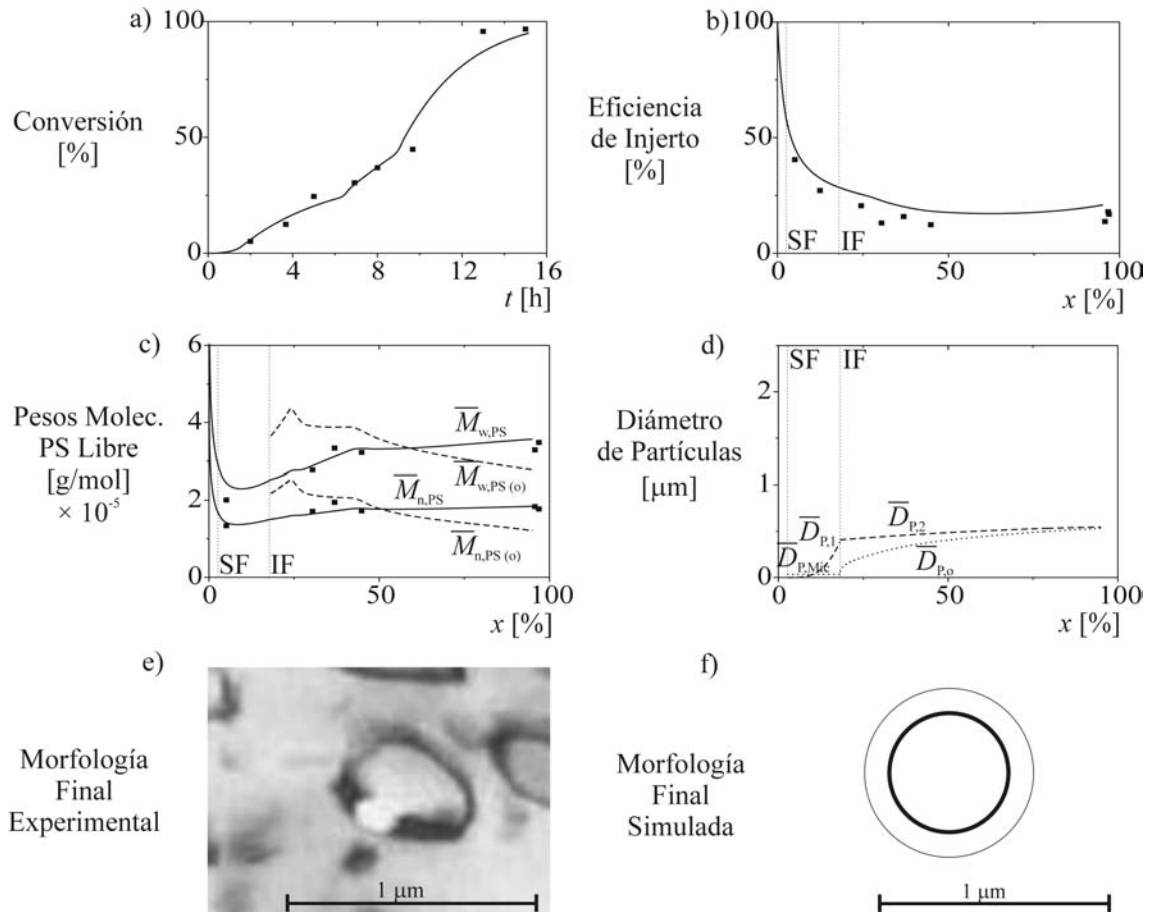


Figura 1. Resultados experimentales y teóricos para la polimerización en masa-suspensión de St en presencia de CSB1. (a): conversión (x); (b): eficiencia de injerto; (c) pesos moleculares medios del PS libre total ($\bar{M}_{n,PS}$ y $\bar{M}_{w,PS}$) y ocluido ($\bar{M}_{n,PS(o)}$ y $\bar{M}_{w,PS(o)}$); (d): diámetro medio de partículas ricas en PS ($\bar{D}_{P,1}$), ricas en PB ($\bar{D}_{P,2}$), micelas ($\bar{D}_{P,Mic}$) y oclusiones ($\bar{D}_{P,o}$) “no hinchadas” en monómero y solvente. Los símbolos indican las mediciones, las líneas continuas las predicciones del modelo, y las líneas punteadas las predicciones no convalidadas experimentalmente. (e): Micrografía TEM experimental del HIPS final; (f) morfología simulada del HIPS final (corte ideal por el Ecuador de las partículas y oclusiones). La zona negra representa al PB en el CSB y la zona blanca al PS libre y/o injertado.

Se observa una reducción de la eficiencia de injerto a lo largo de la polimerización (Fig. 1b). Dado que en el cálculo de dicha propiedad se incluye al bloque inicial de PS como si se tratase de un injerto, y como inicialmente la masa de PS libre producido es baja, la eficiencia de injerto resultante es muy alta. Luego, con el avance de la reacción, se produce PS libre y la eficiencia de injerto se reduce. El incremento final se debe al aumento en la velocidad de transferencia a la goma ocasionada por las elevadas temperaturas de la etapa de Terminación. Los pesos moleculares del PS libre son inicialmente altos debido a la mayor preponderancia de la terminación por combinación

a temperaturas bajas (Fig. 1c). Luego, el incremento de la temperatura favorece las reacciones de transferencia al monómero, reduciendo los pesos moleculares. Durante la Terminación, el efecto gel ocasiona el incremento final. Por otro lado, se observa que los pesos moleculares predichos para el PS libre ocluido son menores que los de la matriz, comportamiento coincidente con lo reportado en literatura (Fischer y Hellmann, 1996; Casís *et al.*, 2006). La Figura 1d muestra la evolución predicha para el diámetro de las partículas. Como se ha eliminado el monómero y el solvente, se observa que las partículas crecen a lo largo de la polimerización. Se estima que la IF ocurre a conversiones del monómero cercanas al 20%. Luego, tanto las partículas de elastómero como las oclusiones crecen hasta aproximadamente 0.5 μm . Se predice que el material final exhibe una morfología tipo núcleo-coraza (una única oclusión por partícula de elastómero). Esta predicción se corrobora con la medición por TEM (Fig. 1e).

Conclusiones

El modelo matemático propuesto por Luciani *et al.* (2005) para describir la evolución de la morfología a lo largo de polimerizaciones en masa de St en presencia de PB se extendió con éxito a polimerizaciones en masa-suspensión de St en presencia de CSB. El modelo se ajustó con datos experimentales, mostrando una buena reproducción de los mismos.

En trabajos futuros se pretende extender el modelo a la producción discontinua del terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), y a la producción industrial continua de HIPS y ABS.

Agradecimientos

A los ingenieros Pablo Acuña, Carlos de Anda, Rodolfo López, Daniel Elizarrarás, a la Lic. Cristina Raudry, y al Sr. Roberto Saucedo por su ayuda en el trabajo experimental. A la ANPCyT, CONICET y Universidad Nacional del Litoral (Argentina), al Centro de Investigación en Química Aplicada y CONACYT (México), por el financiamiento.

Referencias

- N. Casís; D. Estenoz; L. Gugliotta; H. Oliva; G. Meira. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 99, 3023.
- R. Díaz de León; G. Morales; P. Acuña; R. Flores; A. Montalvo. *Revista Mexicana de Física* 2004, 50, 85.
- A. Echte. Rubber Toughened Plastics. K. Riew, Ed. American Chemical Society, New York, 1989.
- M. Fischer; G. Hellmann. *Macromolecules* 1996, 29, 2498.
- P. Flory. Phase Equilibria in Polymer Systems. In: *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, London, 1953.
- C. Luciani, D. Estenoz, G. Meira. *Proceedings of the 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering*, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
- G. Morales; R. Díaz de León; P. Acuña; R. Flores; A. Montalvo. *Polym. Eng. Sci.* 2006, *in press*.
- J. Noolandi; K. Hong. *Macromolecules* 1982, 15, 482.
- G. Soto; E. Nava; M. Rosas; M. Fuenmayor; I. González; G. Meira; H. Oliva. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92, 1397.